



⑪

# Offenlegungsschrift 23 47 591

⑫

Aktenzeichen:

P 23 47 591.4-45

⑬

Anmeldetag:

21. 9. 73

⑭

Offenlegungstag:

3. 4. 75

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱ —

⑥④

Bezeichnung:

Glaskeramik als Füllstoff für polymerisierende Zahnfüllmassen

⑦①

Anmelder:

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., 6500 Mainz

⑦②

Erfinder:

Müller, Gerd, Dipl.-Miner. Dr., 6500 Mainz

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

Dr. Joachim Rasper  
Patentanwalt  
62 Wiesbaden  
Bierstädter Höhe 22 Tel. 56 28 42

JENAer GLASWERK  
SCHOTT & GEN.

6500 Mainz  
Hattenbergstr. 10

P 407

Glaskeramik als Füllstoff für polymerisierende Zahnfüllmassen

In jüngerer Zeit werden in zunehmendem Maße anstelle der bekannten Amalgan- oder Goldfüllungen zum Restaurieren von Zähnen Massen eingesetzt, die aus einem an Ort und Stelle polymerisierenden Kunststoff, z. B. einem Acrylat oder Methacrylat, und einem pulverförmigen anorganischen Material, z. B. Glas, das in dem Kunststoff eingebettet ist, bestehen.

Bisher wurden vor allem zwei Gruppen anorganischer Füllstoffe den Kunststoffen zugesetzt, nämlich Gläser, die durch relativ hohe Gehalte an BaO ausgezeichnet sind (vgl. Aufsatz von Bowen und Cleek im Journal of Dental Research, 1972, S. 177-182) und Li-Al-Silikate (DOS 1 570 971). Der Grund für die Verwendung der BaO-haltigen Gläser ist, daß Ba eine hohe Absorption für Röntgenlicht kurzer Wellenlänge besitzt, wie es in der Zahndiagnose eingesetzt wird. Damit weist nämlich der Kunststoff-Ba-Glas-Mischkörper eine Absorption auf, die ihn deutlich vom umgebenden natürlichen Zahnmaterial oder gar von eventuellen Hohlräumen abhebt. Die zweite Gruppe von Füllstoffen, die Li-Al-Silikate, haben diese vorteilhafte hohe Röntgenabsorption nicht, sind aber dafür durch sehr kleine, oft sogar negative thermische Ausdehnung ausgezeichnet. Diese Eigenschaft ist insofern sehr erwünscht, als durch die kleine Ausdehnung des Füllstoffes die sehr hohe Ausdehnung der Kunststoffe kompensiert werden kann, so daß die mittlere Ausdehnung des Kunststoff-Li-Al-Silikat-Mischkörpers unschwer derjenigen des natürlichen Zahnmaterials angeglichen werden kann. Das ist ein wesentlicher Vorteil, da sonst die Gefahr besteht, daß beim Genuß von Speisen stark unterschiedlicher Temperaturen durch mechanische Spannungen Risse entstehen, die die Haftung zwischen Zahn und Füllung beeinträchtigen. Aus diesem Grunde wurde auch schon gemahlenes Quarzglas als Füllstoff eingesetzt.

Ziel der Erfindung ist ein Material, das hinreichende Röntgenabsorption und sehr geringe thermische Ausdehnung aufweist und auch die übrigen Bedingungen erfüllt, die an derartige Zahnfüllmassen zu stellen sind; das heißt insbesondere, daß das Material selbstverständlich keine löslichen, für den

Menschen giftigen Bestandteile enthalten darf und überhaupt chemisch hinreichend resistent sein muß; daß es ferner transparent und farblos sein muß, damit das Aussehen der fertigen Mischkörper dem der natürlichen Zähne nahekommt oder durch bewußte Färbung angepaßt werden kann; und weiter, daß es in hohen Volumenanteilen in den polymerisierenden Kuststoff eingebettet und daß eine gute Haftung zwischen Füllstoff und Kunststoff hergestellt werden kann. Außerdem soll es abriebfest und hart sein.

Bisher waren keine Stoffe bekannt, die dieser ganzen Kombination von Anforderungen befriedigend gerecht wurden. Bei Gläsern ist eine kleine thermische Ausdehnung in aller Regel nur bei sehr hohen Gehalten an  $\text{SiO}_2$  zu erreichen, was wiederum nicht mit der Forderung nach hoher Röntgenabsorption zu vereinen ist. Die Zahl sonstiger Festkörper mit sehr kleiner thermischer Ausdehnung ist relativ beschränkt. Unter diesen befindet sich, soweit sie chemisch hinreichend resistent sind, keiner mit hoher Röntgenabsorption.

Man könnte nun an den Einsatz mehrphasiger Füllstoffe denken, die also ihrerseits aus verschiedenen Verbindungen zusammengesetzt sind, um die gewünschte Kombination von Eigenschaften zu erreichen. Jedoch sind solche Mischkörper in der Regel nicht transparent.

Es wurde nun gefunden, daß als Füllstoffe für polymerisierende Zahnfüllmassen vorteilhaft Glaskeramiken verwendet werden können. Das sind Glas-Kristall-Mischkörper, die aus Glas und einer oder mehreren Kristallarten, die durch gesteuerte Kristallisation aus dem Glase ausgeschieden werden, aufgebaut sind.

Solche Stoffe können durchsichtig sein, wenn sich die Brechzahlen der verschiedenen Kristallarten und des Glases nicht zu sehr unterscheiden oder wenn die ausgeschiedenen Kristalle hinreichend klein sind.

Auch beispielsweise die eingangs genannten Li-Al-Silikate sind in Form transparenter Glaskeramiken herstellbar, allerdings nicht in reiner Form. Zur Erzeugung feinkörniger Glaskeramiken sind nämlich Zusätze an sogenannten Keimbildnern erforderlich, die erst die Bildung extrem zahlreicher, gleichmäßig im Volumen verteilter Ausgangspunkte für die Kristallbildung bewirken. Im Falle von Li-Al-Silikatgläsern führt ein Zusatz von  $\text{TiO}_2$ , oft in Verbindung mit  $\text{ZrO}_2$ , zu Glaskeramiken mit so feiner Kristallgröße, daß sie durchsichtig sind. Leider bedingt der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt eine deutliche Braunfärbung, die für den Einsatz solcher Glaskeramiken in Zahfüllmassen unerwünscht ist. Wenn man vom einfachen Grundsystem  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  abgeht und eine Reihe weiterer Komponenten in die Ausgangsgläser einführt, so kann mit anderen, darunter auch nichtfärbenden Oxiden ebenfalls eine äußerst wirkungsvolle Keimbildung erzielt werden. Derartige Glaskeramiken werden in dem deutschen Patent 2 132 788 beschrieben. Unter diesen ist auch eine Gruppe enthalten, die bis zu 12 Gew.-% an Oxiden der Seltenen Erden enthalten kann. Es wurde nun überraschend gefunden, daß man den Gehalt an Seltenen Erdoxiden auch wesentlich über 12 Gew.-% steigern kann, ohne daß die günstigen Eigenschaften, insbesondere die Transparenz und die kleine thermische Ausdehnung verlorengehen, sofern man sich auf die Herstellung von Glaskeramik in feinkörniger Form, sei es als Kügelchen nach einem der üblichen Sprüh- oder Schleuderverfahren, sei es als Granulat durch Einleiten eines dünnen Glasstromes in kaltes Wasser, beschränkt.

Zwar ist es bekannt, daß man durch die schnelle Abkühlung, die bei den genannten Verfahren eintritt, auch in solchen Fällen noch klare Gläser erhalten kann, in denen die Herstellung größerer Formkörper wegen der Trübungs- oder Kristallisationsneigung des Glases nicht mehr möglich ist. Jedoch war es überraschend, daß die Transparenz der kristallisierten Glaskeramik bei einer weiteren Steigerung des Gehältes an solchen, den hauptsächlichen Kristallphasen der Glaskeramik fremden Oxiden nicht verlorenght, und daß überdies die thermische Ausdehnung nicht in unzulässigem Maße ansteigt. Beides ist nämlich üblicherweise der Fall.

Die Atome der Seltenen Erden sind, soweit sie nicht zu den ganz schweren mit den höchsten Ordnungszahlen gehören, durch sehr hohes Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlen des Wellenlängenbereiches von etwa 0,2 bis 0,3 Å (dieser Bereich wird in der Zahnmedizin überwiegend genutzt) ausgezeichnet. Folglich weisen auch Glaskeramiken, die Anteile von mindestens 10 Gew.-%, günstiger aber etwa 15 Gew.-% solcher Oxide enthalten, ein sehr befriedigendes Absorptionsvermögen auf. Für Zahnfüllmassen sind solche Glaskeramiken vor allem dann sehr gut geeignet, wenn als Seltene Erde Lanthan benutzt wird, denn Lanthan bildet farblose Ionen und absorbiert besonders Röntgenstrahlen mit Wellenlängen um 0,3 Å ausgezeichnet, welche von den seltenen Erden mit höherer Ordnungszahl nur noch wenig geschwächt werden. Überdies ist  $\text{La}_2\text{O}_3$  im Vergleich zu den schwereren Selten-Erd-Oxiden billig.

Die Glaskeramiken gemäß der Erfindung gehören dem folgenden Zusammensetzungsbereich an; (Angaben in Gew.-%):

$\text{SiO}_2$	40 bis 55
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15 bis 25
$\text{Li}_2\text{O}$	3 bis 5
$\text{P}_2\text{O}_5$	3 bis 10
$\text{MgO}$	0 bis 3
$\text{ZnO}$	0 bis 5
$\text{ZrO}$	2 bis 7
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0 bis 7
$\text{La}_2\text{O}_3$	10 bis 20.

Außer den genannten Oxiden können weitere enthalten sein, soweit sie nicht giftig sind oder die übrigen Eigenschaften der Glaskeramik beeinträchtigen. Das Schmelzverhalten kann ohne spürbare Nachteile durch Einführung von  $\text{Na}_2\text{O}$  und/oder  $\text{K}_2\text{O}$  in Mengen bis 1 Gew.-% verbessert werden. Der Gesamtgehalt an eventuellen zusätzlichen Komponenten soll 5 Gew.-% nicht übersteigen, denn sonst ist die Einhaltung der erfindungsgemäßen Eigenschaften kaum zu gewährleisten.

Die Umwandlung dieser Glaskeramiken vom glasigen in den teilweise kristallinen Zustand ist recht unproblematisch; es genügt, das Glas mit einer Geschwindigkeit von etwa  $6^\circ/\text{min.}$  oder weniger auf Temperaturen von mindestens  $800^\circ$  und höchstens etwa  $900^\circ$  aufzuheizen und bei dieser Endtemperatur etwa eine bis fünf Stunden zu belassen. Bei tieferen Temperaturen sind längere Glühzeiten erforderlich, z. B. bei  $750^\circ$  etwa 10 Stunden. Die zur Erzielung einer transparenten Glaskeramik notwendige, extrem hohe Keimzahl wird bei diesen Gläsern sehr schnell, also schon während der Aufheizung, erreicht und erfordert daher keine besonderen Maßnahmen.

Nach der Kristallisation haben die Glaskeramiken thermische Ausdehnungen (Bereich  $0^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$ ) zwischen  $-10$  und  $+20 \cdot 10^{-7}$   $\text{grad}$ , sind farblos und transparent. Als Kristallarten enthalten sie Mischkristalle mit Hochquarz-Struktur in einem nach den Intensitäten von Röntgenbeugungsaufnahmen geschätzten Anteil von etwa 30 bis 40 Gew.-%, außerdem Mischkristalle vom Strukturtyp des kubischen  $\text{ZrO}_2$  und einer bislang nicht näher bekannten  $\text{La}_2\text{O}_3$ -haltigen Verbindung.

Die Glaskeramiken lassen sich in der üblichen Weise, wie das auch bei den bisher verwendeten Füllstoffen geschieht, zur Ermöglichung einer guten Haftung an den Kunststoff silanisieren.

In Mischkörpern mit Acrylaten oder Methacrylaten werden beträchtliche Mengen von Pulvern oder Kügelchen aus diesen Glaskeramiken aufgenommen, in der Regel mehr als 50 Vol.-%. Der genaue Grenzwert an Glaskeramik, der in den Mischkörper eingebaut werden kann, hängt von der geometrischen Form der Korngrößenverteilung der Glaskeramik-Körner ab, ist aber auch in weniger günstigen Fällen so hoch, daß eine befriedigende Anpassung der Ausdehnung des Mischkörpers an die des natürlichen Zahnmaterials möglich ist.

In der folgenden Tabelle sind Beispiele von erfindungsgemäßen Glaskeramiken mit ihren Zusammensetzungen und Eigenschaften angeführt.



Tabelle: Beispiele röntgenopaker, farbloser Glaskeramiken

		Nr. 1	2	3	4
Gew.-%	SiO <sub>2</sub>	45,2	48,3	49,0	52,0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,7	17,7	18,7	16,0
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,2	4,5	5,0	4,0
	Li <sub>2</sub> O	4,7	4,0	4,0	4,0
	K <sub>2</sub> O	0,6	-	-	-
	MgO	1,0	-	-	-
	ZnO	1,3	2,0	3,3	1,0
	ZrO <sub>2</sub>	5,0	5,0	5,0	5,0
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	2,5	2,5	5,0
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,3	16,0	12,5	13,0

Wärmebehandlung 900°, 3 h + 3h 720°C + 3h 720°C + 5h 800°C  
 500° - 50° + 3,0 + 2h 850°C + 2h 850°C  
 (10<sup>-7</sup> grd<sup>-1</sup>) + 6,5 + 4,0 + 5,5

Die nachstehende Rezeptur ist typisch für eine polymerisierende Zahnfüllmasse gemäß der vorliegenden Erfindung:

#### Zahnfüllmasse

(schnellpolymerisierendes Zweikomponentensystem)

#### Komponente A

40 % Glycidylmethacrylsäureaddukt

4 % Triphenyl-Boran-Ammoniak-Komplex (Co-Katalysator)

4 % Benzoylperoxyd (Katalysator)

#### Komponente B

12 % Methacrylsäure

#### Füllmittel

509814/0960

(aufgeteilt auf Komponenten A und B) 40 % Glaskeramik Nr. 4 der Tabelle.

Patentanspruch:

Farblose, transparente Glaskeramik mit einer Wärmedehnung von weniger als  $20 \cdot 10^{-7} \cdot \text{grad}^{-1}$  und hoher Absorption für Röntgenstrahlen, zur Verwendung in Kunststoff-Glaskeramik-Mischkörpern für Zahnfüllmassen, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Zusammensetzung (in Gew.-%, bezogen auf die Oxide) innerhalb des Bereiches

$\text{SiO}_2$	40 - 55
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15 - 25
$\text{P}_2\text{O}_5$	3 - 10
$\text{Li}_2\text{O}$	3 - 5
$\text{MgO}$	0 - 3
$\text{ZnO}$	0 - 5
$\text{ZrO}_2$	2 - 7
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0 - 7
$\text{La}_2\text{O}_3$	10 - 20

liegt.